

测试·分析

以硫化反应活化能评价胶料中 不溶性硫黄的热稳定性

李 梁,高 杨,张 进

(圣奥化学科技有限公司,上海 200126)

摘要:利用胶料的硫化反应活化能(E_a)评价胶料中不溶性硫黄(IS)的热稳定性。结果表明:含有不同热稳定性的IS胶料的硫化曲线有细微差别,但IS的热稳定性对胶料的硫化速度的影响无明显规律;胶料的 E_a 大小顺序与IS的热稳定性高低顺序相反,热稳定性越高的IS,其胶料的 E_a 越小,热稳定性越低的IS,其胶料的 E_a 越大;胶料的游离硫元素含量及表面粘性测试结果表明,胶料中IS的热稳定性与原材料IS的热稳定性和胶料的 E_a 测试结果相应,利用胶料的 E_a 与原材料IS的热稳定性之间的关系,可以评价胶料中IS的热稳定性。

关键词:不溶性硫黄;热稳定性;硫化反应;活化能;硫元素含量

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ330.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)05-0384-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.05.0384



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

不溶性硫黄(IS)是橡胶工业重要的硫化剂,其替代普通硫黄作为硫化剂可解决橡胶制品加工过程中经常会发生的喷霜现象^[1],在轮胎部件以及胶管和胶带等橡胶制品胶料中广泛应用。IS是普通硫黄经过加工聚合而形成的线性聚合硫,当温度高于110℃时,IS会发生解聚反应,长链断裂成短链,重新形成可溶性硫黄。IS的热稳定性用其在高温下不溶硫的质量保持率,即不溶硫元素质量占总硫元素质量比例来表征,其值越大,IS的热稳定性越好。

随着橡胶工业的不断发展,对IS的热稳定性提出了更高的要求。目前评价IS的热稳定性的方法主要有烘箱法、双油浴法、差示扫描量热法^[2-3]。这些方法都是表征IS只在受热(温度变化)的单一条件下稳定性的变化。由于胶料配方中加入了各种助剂,包括防老剂、促进剂、活性剂以及

防焦剂等,这些助剂特别是含有胺类物质的助剂会对胶料的硫化过程和不溶性硫黄的性质有所影响^[4-19]。另外,受胶料加工过程中诸多因素的影响,胶料中IS的热稳定性可能发生变化。因此,在实际生产中需要有更直接表征胶料中IS的热稳定性的方法。

胶料的硫化反应特性能够最直观地表现硫化剂的性能,硫化动力学又是研究胶料的硫化反应特性的重要途径,因此本工作利用硫化反应动力学研究IS胶料的硫化特性,对硫化仪测得的硫化特性参数进行数据分析计算,并拟合得到胶料的硫化反应活化能(E_a),以评估IS在胶料中的热稳定性。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),SCR5,西双版纳中化橡胶有

作者简介:李梁(1988—),男,山东枣庄人,圣奥化学科技有限公司研究员,硕士,主要从事橡胶助剂的应用与开发工作。

E-mail:liang.li@sennics.com

引用本文:李梁,高杨,张进.以硫化反应活化能评价胶料中不溶性硫黄的热稳定性[J].橡胶工业,2022,69(5):384-388.

Citation: LI Liang, GAO Yang, ZHANG Jin. Evaluation of thermal stability of insoluble sulfur in compound by vulcanization reaction activation energy[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(5): 384-388.

限公司产品;BR,牌号9000,中国石化上海高桥石油化工有限公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;IS,牌号HD OT20,圣奥化学科技有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 50, BR 50, 炭黑N330 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 芳烃油 5, IS(变品种) 4, 促进剂 NS 0.8, 其他 1.5。配方A, B和C分别采用1[#]—3[#]IS(不同生产批次HD OT20产品)。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机,英国法雷尔公司产品;XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;PREMIER MDR型橡胶硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。

一段混炼在密炼机中进行,密炼机起始温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→塑炼(90 s)→炭黑和小料→清扫(120℃)→混炼(400 s或者135℃)→排胶。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→IS和促进剂NS→薄通3次→出片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 IS的理化性质分析

1[#]—3[#]IS的理化性质分析结果如表1所示。

表1 IS的理化性质
Tab.1 Physical and chemical properties of IS

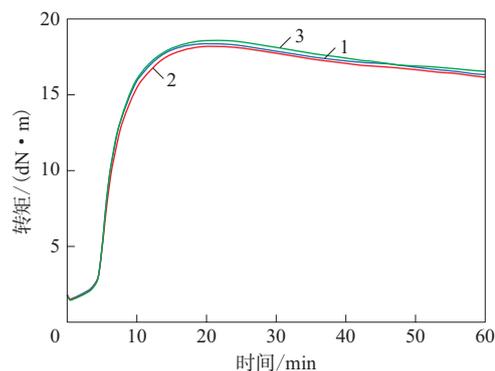
项 目	1 [#] IS	2 [#] IS	3 [#] IS
油质量分数/%	19.79	20.13	20.37
硫元素质量分数/%	80.21	79.87	79.63
不溶性硫元素质量占总硫元素质量比例/%			
初始状态	95.03	94.45	93.97
105℃×15 min	85.66	81.07	75.60
120℃×15 min	55.81	51.46	44.76

由表1可见,1[#]—3[#]IS的硫元素含量与不溶性硫元素含量都较高,105和120℃下IS的热稳定性由高到低依次为:1[#]IS,2[#]IS,3[#]IS。

2.2 胶料的硫化特性

配方A, B和C胶料的硫化曲线(150℃)如图1所示,硫化特性参数(150℃)如表2所示。

由图1和表2可见,配方A, B和C胶料的硫化曲线有细微差别,IS的热稳定性对胶料的硫化速度略有影响,但其影响无明显规律。



1—配方A;2—配方B;3—配方C。

图1 配方A, B和C胶料的硫化曲线
Fig.1 Vulcanization curves of formula A, B and C compounds

表2 配方A, B和C胶料的硫化特性参数
Tab.2 Vulcanization characteristic parameters of formula A, B and C compounds

项 目	配方A	配方B	配方C
$F_1/(dN \cdot m)$	1.54	1.45	1.46
$F_{max}/(dN \cdot m)$	18.40	18.21	18.64
t_{10}/min	4.51	4.54	4.51
t_{90}/min	11.32	11.66	11.47

为计算胶料的 $E_a^{[4]}$,系统测定的140,150,160,170和180℃下配方A, B和C胶料的硫化曲线如图2所示, t_{90} 如表3所示。

2.3 胶料的活化能

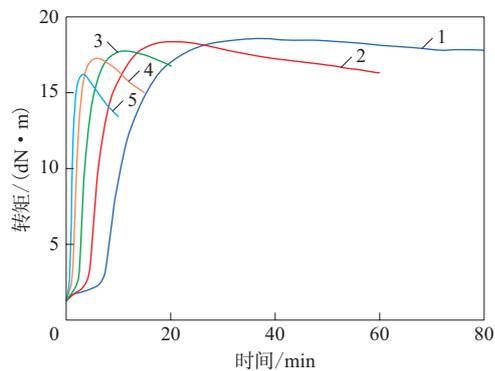
根据阿伦尼乌斯方程

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

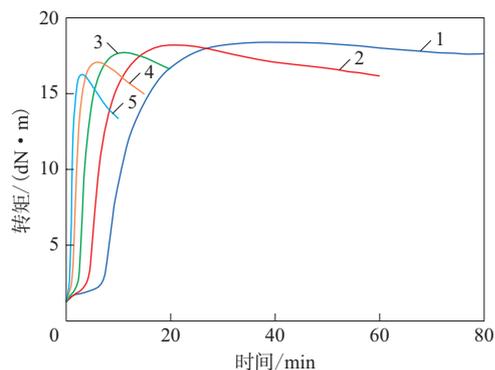
式中, k 是反应速率, A 是指前因子, R 是理想气体常数, T 是热力学温度。

利用不同温度下胶料的硫化特性参数,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 做图,对所得曲线斜率求解,可以得到 $E_a^{[4]}$ 。配方A, B和C胶料的 E_a 计算结果如表4所示。

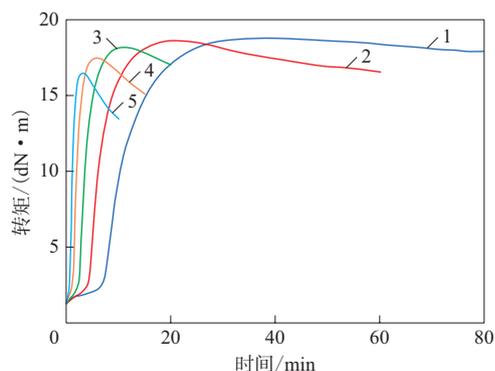
从表4可以看出,配方A, B和C胶料的相关因数(r^2)均大于0.998,说明其硫化特性参数适用于阿伦尼乌斯方程。配方A, B和C胶料的 E_a 依次增



(a) 配方A



(b) 配方B



(c) 配方C

温度/°C: 1—140; 2—150; 3—160; 4—170; 5—180。

图2 不同温度下配方A、B和C胶料的硫化曲线
Fig. 2 Vulcanization curves of formula A, B and C compounds at different temperatures

大,即1[#]IS胶料的 E_a 最小,3[#]IS胶料的 E_a 最大,2[#]IS胶料的 E_a 居中;而前述原材料IS的热稳定性从高到低依次为1[#]IS,2[#]IS,3[#]IS,因此,胶料 E_a 的大小顺序与IS的热稳定性的高低顺序相反,热稳定越高的IS,其胶料的 E_a 越小,热稳定性越低的IS,其胶料的 E_a 越大。这是由于热稳定性较低的IS在胶料混炼

表3 不同温度下配方A、B和C胶料的 t_{90}
Tab. 3 The t_{90} of formula A, B and C compounds at different temperatures

温度/°C	配方A	配方B	配方C
140	19.57	20.11	19.93
150	11.32	11.66	11.47
160	6.24	6.23	6.20
170	3.41	3.44	3.37
180	1.90	1.90	1.86

表4 配方A、B和C胶料的 E_a
Tab. 4 The E_a of formula A, B and C compounds

项目	配方A	配方B	配方C
$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	92.41	93.00	93.94
$\ln A$	19.79	19.94	19.79
r^2	0.999 1	0.999 9	0.999 9

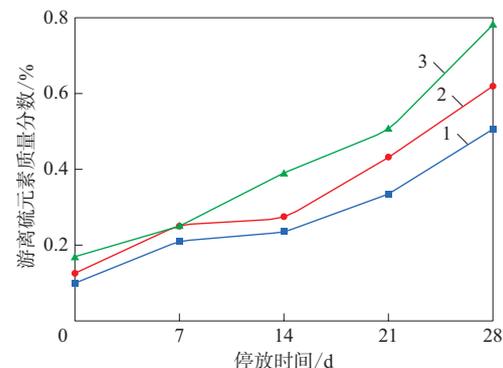
或者存放过程中会有更多的IS转化成普通硫黄,且IS链段在一定温度下会直接分解进行硫化反应,而普通硫黄由于其八元环结构比聚合链的IS更加稳定,在反应时需要更多的能量进行活化,因此其胶料的 E_a 越高。

2.4 胶料的游离硫元素含量

随着停放时间的延长,胶料中IS会部分转变为普通硫黄,因此可以通过检测胶料的游离硫元素含量分析IS的热稳定性。

图3示出了配方A、B和C胶料在停放一段时间后的游离硫元素含量测试结果。

初始状态胶料的游离硫元素含量即为IS的普通硫黄含量,IS的热稳定性越低,游离硫元素含量



注同图1。

图3 配方A、B和C胶料在停放一段时间后的游离硫元素含量
Fig. 3 Free sulfur element contents of formula A, B and C compounds after parking for a period of time

越大。从图3可以看出,随着停放时间的延长,配方A,B和C胶料的游离硫元素含量变化趋势一致,即胶料的游离硫含量呈增大趋势,而热稳定性最低的3[#]IS胶料的游离硫元素含量随着停放时间的延长增幅最大。

2.5 胶料的表面粘性

胶料的表面硫黄含量影响其表面粘性,即胶料的表面硫黄含量越高,胶料的表面粘性越差,粘合力越小。IS的热稳定性越低,胶料表面喷出的硫黄越多,胶料的表面硫黄含量越大,导致胶料的表面粘性越差。

图4示出了停放一段时间后配方A,B和C胶料的表面粘性测试结果。

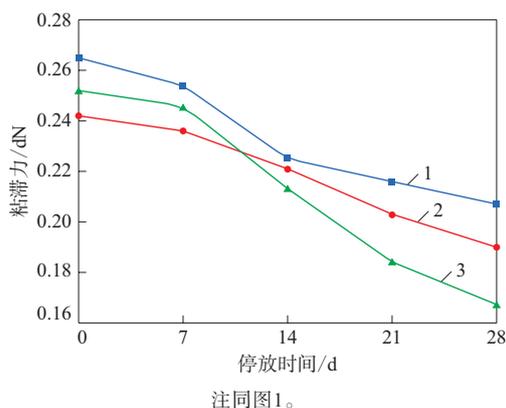


图4 停放一段时间后配方A,B和C胶料的表面粘性
Fig. 4 Surface viscosities of formula A, B and C compounds after parking for a period of time

从图4可以看出,随着停放时间的延长,配方A,B和C胶料的表面粘性的变化趋势一致,即胶料的表面粘性呈降低趋势,其中热稳定性最高的1[#]IS胶料的表面粘性随着停放时间的延长降幅最小。

通过对比胶料的游离硫元素含量与胶料的表面粘性可知:胶料中IS的热稳定性与原材料IS的热稳定性和胶料的 E_a 测试结果相应;热稳定性较差的IS受到胶料混炼过程或者组分等影响后更多的转化成普通硫黄,利用胶料的 E_a 与原材料IS的热稳定性之间的关系,可以评价胶料中IS的热稳定性。

3 结论

(1) 含有不同热稳定性IS的胶料的硫化曲线有细微差别,但IS的热稳定性对胶料的硫化速度的影响无明显规律。

(2) 胶料的 E_a 大小顺序与IS的热稳定性的高低顺序相反,热稳定越高的IS,其胶料的 E_a 越低,热稳定性越低的IS,其胶料的 E_a 越高。

(3) 胶料的游离硫元素含量及胶料的表面粘性测试结果表明,胶料中IS的热稳定性与原材料IS的热稳定性和胶料的 E_a 测试结果相应,利用胶料的 E_a 与原材料IS的热稳定性之间的关系,可以评价胶料中IS的热稳定性。

参考文献:

- [1] 刘磊,黄承亚. 橡胶半成品和成品喷霜的成因及解决方法[J]. 合成材料老化与应用,2005(1):33-36,56.
LIU L, HUANG C Y. The Blooming of rubber compounds and rubber products and its prevention[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2005(1):33-36,56.
- [2] 陈新民,邹飏,雍占福,等.不溶性硫黄热稳定性试验研究[J].橡胶科技,2017,15(7):48-51.
CHEN X M, ZOU B, YONG Z F, et al. Experimental study on thermal stability of insoluble sulfur[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(7):48-51.
- [3] 赵振丰.天然橡胶中不溶性硫黄喷霜性预测及分散性研究[D].青岛:青岛科技大学,2018.
- [4] 周建功,王延臻,宋春敏,等.不溶性硫黄高温稳定性测定专用液体石蜡性能研究[J].橡胶工业,2019,66(8):627-629.
ZHOU J G, WANG Y Z, SONG C M, et al. Property of special liquid paraffin for high temperature stability test of insoluble sulfur[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(8):627-629.
- [5] 单鑫.不溶性硫黄的连续气化溶剂法生产工艺[J].橡胶工业,2019,66(4):304-306.
SHAN X. Production process of insoluble sulfur by continuous gasification solvent method[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(4):304-306.
- [6] 李鹏,王书栋,林科,等.不溶性硫黄Crystex Cure在钢丝粘合剂中的应用[J].轮胎工业,2018,38(10):612-616.
LI P, WANG S D, LIN K, et al. Application of insoluble sulfur Crystex Cure in adhesive compound for steel wire[J]. Tire Industry, 2018, 38(10):612-616.
- [7] 张宁,郑涛,龙飞飞,等.新型不溶性硫黄CURE PRO在半钢子午线轮胎胎体胶中的应用[J].橡胶科技,2019,17(4):160-163.
ZHANG N, ZHENG T, LONG F F, et al. Application of new insoluble sulfur CURE PRO in carcass compound of steel-belted radial tire[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(4):160-163.
- [8] 张文芳,林宜超.运动鞋大底喷霜的能量色散X射线荧光分析[J].分析测试学报,2003(1):84-86.
ZHANG W F, LIN Y C. Analysis of frosts on soles of sport shoes by ED-XRF[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003(1):84-86.

- [9] 梁悦,许逵,王凤祥,等. 橡胶喷霜的防护研究进展[J]. 广东化工, 2012(14):68-69.
LIANG Y, XU K, WANG F X, et al. The preventing research progresses of rubber blooming[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012(14):68-69.
- [10] 杜孟成,马德龙,王才朋,等. 微晶石蜡技术进展及在橡胶中的应用[C]. 第16届全国橡胶工业新材料技术论坛暨2016年橡胶助剂专业委员会会员大会论文集. 宁波:中国橡胶工业协会,2016:60-70.
- [11] 马健,赵基钢,王荣杰,等. 基于分子模拟的不溶性硫磺稳定剂的性能[J]. 化工进展,2016,35(3):706-710.
MA J, ZHAO J G, WANG R J, et al. Molecular simulation studies on the properties of insoluble sulfur stabilizers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(3):706-710.
- [12] 马跃彬,张颂,樊廷涛,等. 用差示扫描量热仪测试不溶性硫磺热稳定性[J]. 中国橡胶,2016,32(17):41-43
MA Y B, ZHANG S, FAN T T, et al. Determination of thermal stability of insoluble sulfur by DSC[J]. China Rubber, 2016, 32(17):41-43
- [13] 欧阳福生,郝涛远,李跃,等. 不溶性硫磺的制备技术[J]. 化工进展,2015,34(5):1389-1394,1400.
OUYANG F S, HAO T Y, LI Y, et al. Preparation of insoluble sulfur[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(5):1389-1394, 1400.
- [14] 皮月,郭湘云,张家强,等. 基于热稳性能的几种不溶性硫磺产品表征研究[J]. 应用化工,2020,49(7):1606-1610.
PI Y, GUO X Y, ZHANG J Q, et al. Characterization of several insoluble sulfur products based on thermal stability[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(7):1606-1610.
- [15] 吴明生,赵振丰. 不溶性硫磺改性及其在天然橡胶中的应用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2017(s2):82-85.
WU M S, ZHAO Z F. Modification of insoluble sulfur and its application in natural rubber[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017(s2):82-85.
- [16] 吴立报,黄婉利,罗根祥,等. 不溶性硫磺的结构与热稳定性研究[J]. 石油化工高等学校学报,2016,29(5):22-25.
WU L B, HUANG W L, LUO G X, et al. Structure and thermal ability of insoluble sulfur[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2016, 29(5):22-25.
- [17] 武文良,王勇,曾崇余,等. 无机卤化物对不溶性硫磺稳定性的影响[J]. 高校化学工程学报,2006,20(3):356-361.
WU W L, WANG Y, ZENG C Y, et al. Influence of inorganic halides on stability of insoluble sulfur[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(3):356-361.
- [18] WANG F, WANG Y X, LI F. Effects of olefin and acid stabilizers on the properties of insoluble sulfur[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics, 2018, 735:821-827.
- [19] 宋彩霞. 不溶性硫磺生产技术研究[D]. 东营:中国石油大学(华东),2009.

收稿日期:2021-11-14

Evaluation of Thermal Stability of Insoluble Sulfur in Compound by Vulcanization Reaction Activation Energy

LI Liang, GAO Yang, ZHANG Jin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 200126, China)

Abstract: The thermal stability of insoluble sulfur (IS) in compounds was evaluated by the vulcanization reaction activation energy (E_a) of the compounds. The results showed that the vulcanization curves of the compounds with IS having different thermal stability were slightly different, but the thermal stability of IS had no obvious effect on the vulcanization speed of the compound. The order of the E_a from large to small of the compound was opposite to that of the thermal stability from high to low of IS. The higher the thermal stability of IS was, the smaller the E_a of the compound was, and the lower the thermal stability of IS was, the larger the E_a of the compound was. The test results of the free sulfur element content and surface tackiness of the compound showed that the thermal stability of IS in the compound corresponded with the test results of the thermal stability of raw material IS and the E_a of the compound. The thermal stability of IS in the compound could be evaluated by using the E_a of the compound and the thermal stability of raw material IS.

Key words: IS; thermal stability; vulcanization reaction; activation energy; sulfur element content